

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-278062

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/022

G07C309/76

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-026108

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1993

(72)Inventor : DOI KOSUKE  
HOSODA HIROSHI  
TAKAHASHI KOICHI  
TOKUTAKE NOBUO  
OBARA HIDEKATSU  
NAKAYAMA TOSHIMASA

(30)Priority

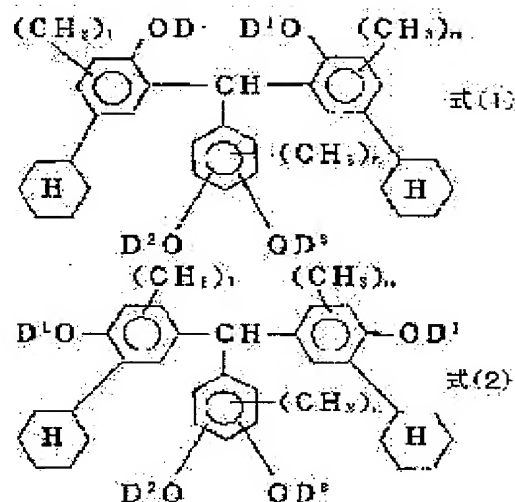
Priority number : 04235149 Priority date : 12.08.1992 Priority country : JP

## (54) POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type photosensitive resin composition having such a degree of sensitivity that it can be satisfied as a positive type photoresist composition used in ultra-microfabrication in the production of a semiconductor device, excellent in image contrast and section shape, particularly having good focal depth-width characteristics and good heat resistance, excellent also in storage stability and having very high practicality.

SOLUTION: The positive type photosensitive resin composition is obtained by blending an alkali-soluble novolak resin with at least one of compounds of formula (1) or formula (2) (where at least one of D1-D3 is naphthoquinone-1,2- diazidosulfonyl, the remainders are H and (1), (m) and (n) are each 0 or an integer of 1-3) as a photosensitive component.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-278062

(P2002-278062A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

G 0 3 F 7/022

6 0 1

G 0 3 F 7/022

6 0 1

2 H 0 2 5

C 0 7 C 309/76

C 0 7 C 309/76

4 H 0 0 6

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-26108 (P2002-26108)

(62) 分割の表示 特願平5-199759の分割

(22) 出願日 平成5年8月11日 (1993.8.11)

(31) 優先権主張番号 特願平4-235149

(32) 優先日 平成4年8月12日 (1992.8.12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 土井 宏介

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 細田 浩

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

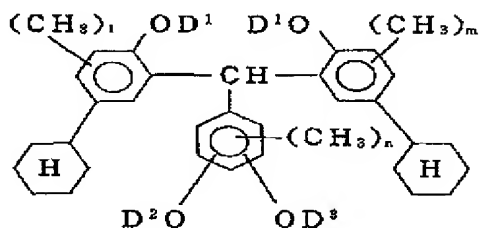
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造における超微細加工に用いられるポジ型ホトレジスト組成物として、十分に満足しうる程度の感度を有し、画像コントラスト、断面形状に優れる上、特に焦点深度幅特性及び耐熱性が良好で、保存安定性にも優れた実用性の極めて高いものを提供する。

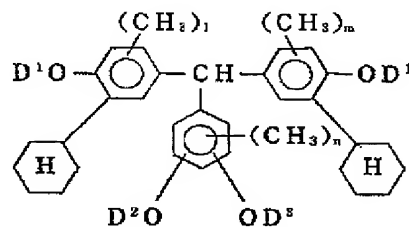
【解決手段】 アルカリ可溶性ノボラック型樹脂に、感光性成分として、一般式

【化1】



又は

【化2】

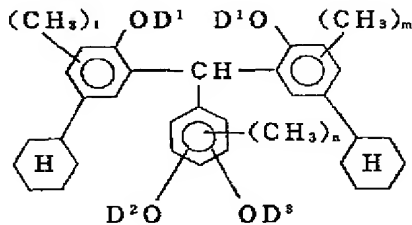


(D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>及びD<sup>3</sup>は、その中の少なくとも1個がナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニル基、残りは水素原子、l, m及びnは0又は1~3の整数) で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種を配合して成るポジ型感光性樹脂組成物とする。

## 【特許請求の範囲】

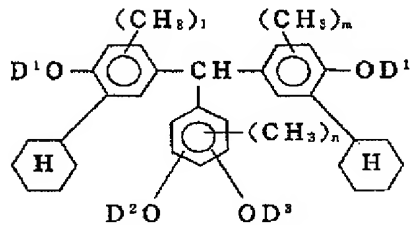
【請求項1】 アルカリ可溶性ノボラック型樹脂に、感光性成分として、一般式

【化1】



又は

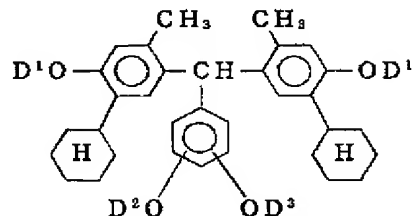
【化2】



(式中のD<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>及びD<sup>3</sup>は、その中の少なくとも1個がナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニル基で、残りは水素原子であり、l、m及びnは0又は1~3の整数である)で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種を配合して成るポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】 感光性成分が一般式

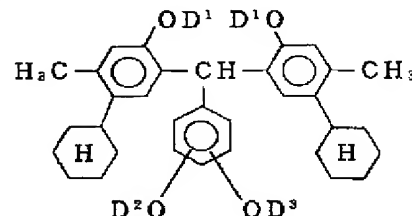
【化3】



(式中のD<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>及びD<sup>3</sup>は、その中の少なくとも1個がナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニル基で、残りは水素原子である)で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種を配合して成る請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】 感光性成分が一般式

【化4】



(式中のD<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>及びD<sup>3</sup>は、その中の少なくとも1個がナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニル基で、残りは水素原子である)で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種を配合して成る請求項1記載のポジ

型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポジ型ホトレジスト組成物、さらに詳しくいえば、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造において、超微細加工用レジストとして好適に用いられる高感度で画像コントラスト、パターンの断面形状に優れるとともに、特に焦点深度幅特性及び耐熱性の優れたレジストパターンを形成することができるポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、ホトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射したのち現像し、このようにして得られたレジストパターンを保護膜として該シリコンウエハーをエッチングするという方法がとられている。そして、この方法において用いられるホトレジスト組成物としては、被膜形成用のアルカリ可溶性ノボラック型樹脂に、キノンジアジド基含有化合物、特に芳香族ポリヒドロキシ化合物のナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸エステルを感光性成分として配合したものが好適であることが知られている。

【0003】ところで、上記の芳香族ポリヒドロキシ化合物としては、特に単位分子当りの水酸基含有量が多い没食子酸エステル類やポリヒドロキシベンゾフェノン類の中から、通常適宜選択されるのが普通であり、そのナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸エステルについては、これまで多くのものが提案されている(例えば米国特許第3,046,118号明細書、同第3,106,465号明細書、同第3,148,983号明細書、特公昭37-18015号公報、特公昭62-28457号公報など)。

【0004】しかしながら、これらのポリヒドロキシベンゾフェノン類のナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸エステルを用いたポジ型ホトレジスト組成物は、近年の半導体デバイス製造分野における超微細加工化に対応するための、感度、画像コントラスト、断面形状、焦点深度幅特性及び耐熱性については、必ずしも十分に満足しうる特性を有しているとはいえない。他方、ポリヒドロキシベンゾフェノン類のナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸エステルの代りに、特定のトリス

(ヒドロキシフェニル)メタン系化合物のナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸エステルを感光性成分として使用することで超微細加工に適した特性を有するポジ型ホトレジスト組成物も提案されている(特開平1-189644号公報)。しかしながら、このポジ型ホト

レジスト組成物も、それから得られるレジストパターンの焦点深度幅特性及び耐熱性の点で、必ずしも実用的に十分な改良がなされているとはいえず、また、塗布液として調製した場合、感光性成分が析出しやすく、保存安定性が悪いという問題がある。

#### 【0005】

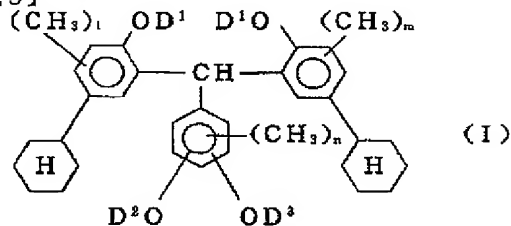
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、半導体デバイスの製造における超微細加工に用いられるポジ型ホトレジスト組成物として、十分に満足しう程度の感度を有し、画像コントラスト、断面形状に優れる上、特に焦点深度幅特性及び耐熱性が良好で、保存安定性にも優れた実用性の極めて高いものを提供することを目的としてなされたものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の優れた特性を有するポジ型ホトレジスト組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂に、特殊な化合物から成る感光性成分を配合することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

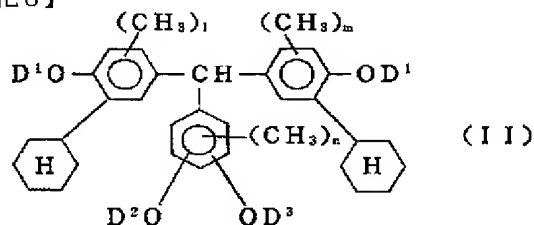
【0007】すなわち、本発明は、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂に、感光性成分として、一般式

#### 【化5】



又は

#### 【化6】



(式中のD<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>及びD<sup>3</sup>は、その中の少なくとも1個がナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニル基で、残りは水素原子であり、l、m及びnは0又は1~3の整数である)で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種を配合して成るポジ型感光性樹脂組成物を提供するものである。

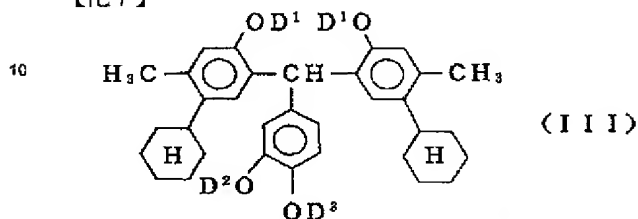
【0008】次に本発明の構成について説明する。本発明組成物においては、感光性成分として、前記一般式

(I)又は(II)で表わされる化合物を少なくとも1種用いることが必要であるが、これらの化合物は、この組成物を溶液として使用する際に通常用いられる溶剤に

よく溶解し、かつ被膜形成物質のアルカリ可溶性ノボラック型樹脂との相容性が良好であり、これを感光性成分として使用すると、高感度で画像コントラスト、断面形状、保存安定性に優れ、かつ焦点深度幅特性及び耐熱性も優れたポジ型ホトレジスト組成物を与える。

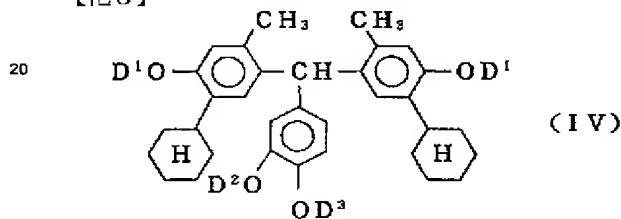
【0009】前記一般式(I)で表わされる化合物としては、例えば一般式

#### 【化7】



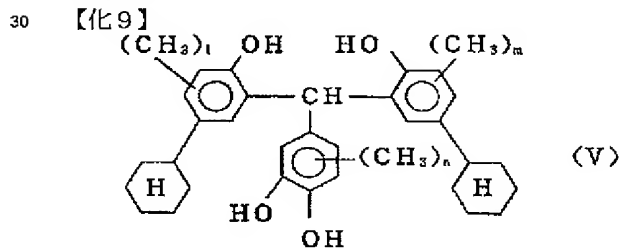
(式中のD<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>及びD<sup>3</sup>は前記と同じ意味をもつ)で表わされる化合物を挙げることができ、また一般式(I)で表わされる化合物としては、例えば

#### 【化8】



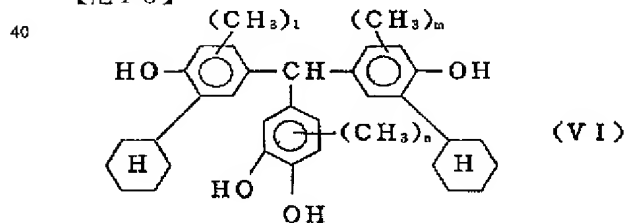
(式中のD<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>、及びD<sup>3</sup>は前記と同じ意味をもつ)で表わされる化合物を挙げることができるが、特に好ましいのは一般式(IV)で表わされる化合物である。

【0010】前記一般式(I)又は(II)で表わされる化合物は、例えば一般式



又は

#### 【化10】



(式中のl、m及びnは前記と同じ意味をもつ)で表わされるトリス(ヒドロキシフェニル)メタン類に、ナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニルハライドを縮合反応させ、完全エステル化又は部分エステル化すること

によって製造することができる。この縮合反応は、不活性溶媒例えばジオキサン中、トリエタノールアミン、炭酸アルカリ又は炭酸水素アルカリのような塩基性縮合剤の存在下で行われる。

【0011】前記一般式(V)又は(VI)で示される原料化合物としては、ビス(5-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン及びビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタンが感度、焦点深度幅特性及び耐熱性を向上させる感光性化合物を与えるので好ましい。

【0012】他方、これらのトリス(ヒドロキシフェニル)メタン類に反応させるナフトキノ-1,2-ジアジドスルホニルハライドとしては、ナフトキノ-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノ-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド又は相当するブロミドが好ましい。

【0013】本発明の感光性成分は、前記一般式(V)又は(VI)で表わされる化合物中の水酸基のすべてがエステル化されたものでもよいし、その一部がエステル化されたものでもよい。また、これらの感光性成分は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0014】さらに、所望に応じ本発明の目的をそこなわない範囲で、他のキノンジアジド基含有化合物、例えばオルトベンゾキノンジアジド、オルトナフトキノンジアジド、オルトアントラキノンジアジド又はオルトナフトキノンジアジドなどのスルホニルクロリドと水酸基又はアミノ基をもつ化合物、例えばフェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノ-ビスフェノールA、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ポリヒドロキシベンゾフェノン、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残し、エステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミンなどとの反応生成物などを併用することができる。

【0015】次に、本発明組成物においては、被膜形成用物質として、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂が用いられる。このアルカリ可溶性ノボラック型樹脂については特に制限はなく、従来ポジ型ホトレジスト組成物において、被膜形成用物質として慣用されているアルカリ可溶性ノボラック型樹脂、例えばフェノール、クレゾールやキシレノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類を酸性触媒の存在下に縮合させたものを用いることができる。これらのアルカリ可溶性ノボラック型樹脂の中で、特にm-クレゾールとp-クレゾールとの混合クレゾールから得られるクレゾ

ールノボラック樹脂が好適である。

【0016】本発明組成物においては、このアルカリ可溶性ノボラック型樹脂として、低分子量領域をカットした質量平均分子量が2000~20000、好ましくは5000~15000のものをを用いるのが耐熱性の優れた組成物を得るのに有利である。

【0017】このアルカリ可溶性ノボラック型樹脂と前記一般式(I)又は(II)で示される感光性成分との配合割合は質量比で1:2ないし20:1、好ましくは1:1ないし6:1の範囲内で選ばれる。これよりも感光性成分の使用量が少なくなるとパターンに忠実な画像が得られず、転写性も低下するし、またこれよりも感光性成分の使用量が多くなると形成されるレジスト膜の均質性が低下し、解像性も劣化する。

【0018】本発明組成物は、前記のアルカリ可溶性ノボラック型樹脂と感光性成分とを適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。

【0019】このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0020】本発明組成物においては、所望に応じ、その望ましい物性をそこなわない範囲で、公知の増感剤も併用することができる。このような増感剤としては、例えばメルカプトオキサゾール、メルカプトベンゾキサゾール、メルカプトオキサゾリン、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾキサゾリノン、ベンゾチアゾロン、メルカプトベンゾイミダゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトピリミジン、イミダゾロン、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,3-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン及びこれらの誘導体などを挙げることができる。これらの増感剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量はアルカリ可溶性ノボラック型樹脂に対して20質量%以下で選ぶのが有利であり、20質量%より多く配合しても量の割には増感効果の向上が認められず、実用上好ましくない。

【0021】本発明組成物には、さらに必要に応じて相溶性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤あるいは現像した像をより一層可視的にするための着色料などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0022】本発明組成物の好適な使用方法について1例を示すと、まずシリコンウエハーのような支持体上に、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂と感光性成分とを前記したような適当な溶剤に溶かした溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いで紫外線を発光する光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを用い、所要のマスクパターンを介して露光するか、あるいは電子線を走査しながら照射する。次にこれを現像液、例えば1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のような弱アルカリ性水溶液に浸せきすると、露光部は溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、感光性成分として特定のトリス（ヒドロキシフェニル）メタン系化合物のナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸エステルを含有するものであって、高感度で未露光部の残膜率が高いため、画像コントラストパターンの断面形状及び保存安定性に優れる上、従来のものに比べて極めて焦点深度幅特性及び耐熱性の良好なレジストパターンを形成でき、また、保存安定性も高いなど、優れた特徴を有し、特にICやLSIなどの半導体デバイスの製造において超微細加工用レジストとして好適に用いられる。

#### 【0024】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、ホトレジスト組成物の物性を次のようにして求めた。

【0025】（1）感度；試料をスピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレートで110℃、90秒間乾燥して膜厚1.3μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-1505G4D（ニコン社製）を用いて、0.1秒から0.01秒間隔で露光したのち、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて1分間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、パターンングのために要する最小露光時間を感度としてミリ秒（ms）単位で測定した。

【0026】（2）残膜率；前記の感度測定における現像前後の未露光部の膜厚を計測し、その割合から残膜率を求めた。

【0027】（3）断面形状；0.5μm幅のレジストパターンの断面形状を顕微鏡で観察し、側面がほぼ垂直

に切り立っているものを良好、側面がテーパ状になっているものを不良とした。

【0028】（4）耐熱性；シリコンウエハー上に形成されたレジストパターンを110℃、120℃、130℃、140℃、150℃の各温度で5分間ホットプレート上でバークして、そのパターンの変形の有無を耐熱性として以下の基準で評価した。○…変形なし、△…側面に多少の変形が認められるが、シリコンウエハーとの接触部分に変形はないもの、×…シリコンウエハーとの接触部分に変形が認められたもの

【0029】（5）保存安定性；調製したポジ型ホトレジスト組成物の塗布液を室温で静置し、3か月後の塗布液中の析出物の有無を調べた。

【0030】（6）焦点深度幅；縮小投影露光装置NSR-1755i7B（ニコン社製、NA=0.54）を用いて、Eop（0.5μmのラインアンドスペースパターンが1対1に形成されるのに要する最小露光時間）を基準露光量とし、その露光量において焦点を適宜上下にずらし、露光、現像を行い得られたレジストパターンのSEM（走査型電子顕微鏡）写真の観察を行った。そのSEM写真より、0.5μmの矩形のレジストパターンが得られる焦点ずれの最大値（μm）を焦点深度幅とし、0.4~0.7μmをCとし、0.8~1.1μmをBとし、1.2以上をAとして評価した。

#### 【0031】実施例1

m-クレゾールとp-クレゾールとを質量比で40:60の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて常法により縮合して得たクレゾールノボラック樹脂に対して分別処理を施し、低分子量領域をカットして質量平均分子量11,000のクレゾールノボラック樹脂を得た。

【0032】次に、このようにして得たクレゾールノボラック樹脂100質量部及びビス（5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル）-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン1モルとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド3.5モルとのエステル化反応生成物30質量部を乳酸エチル350質量部に溶解したのち、このものを孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。その特性を表2に示す。

#### 【0033】実施例2

実施例1で用いたのと同じクレゾールノボラック樹脂100質量部に、ビス（5-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル）-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン1モルとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド3.5モルとの縮合生成物30質量部を混合し、乳酸エチル350質量部に溶解し、実施例1と同様に処理してポジ型感光性樹脂組成物を調製した。その特性を表2に示す。

#### 【0034】比較例1~3

実施例1で用いたのと同じクレゾールノボラック樹脂100質量部に対し、表1に示すように感光性成分を配合し、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。その特性を表

2に示す。  
【0035】  
【表1】

		クレゾールノボラック樹脂中の成分とその質量比 (質量平均分子量)	感 光 性 成 分 (質量部)	
比較例	1	m-クレゾール/p-クレゾール =40/60 (11000)	2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと NQS [5] 4モルとの縮合生成物 (30)	
	2	m-クレゾール/p-クレゾール =40/60 (11000)	ビス(2-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニル メタン1モルとNQS [5] 3モルとの縮合生成物 (30)	
	3	m-クレゾール/p-クレゾール =40/60 (11000)	ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3- ヒドロキシフェニルメタン1モルとNQS [4] 3モルとの 縮合生成物 (30)	

【0036】

【表2】

		感 度	残膜率 (%)	断面 形状	耐熱性 (°C)				保存安定性 (析出物の有無)	焦 点 深度幅
					120	130	140	150		
実施例	1	200	99	良好	○	○	○	○	無	A
	2	200	98	良好	○	○	○	○	無	A
比較例	1	200	95	不良	○	○	○	×	有	C
	2	500	98	良好	○	○	×	×	無	C
比較例	3	350	98	良好	○	○	×	×	無	C

20

【0037】(注) 表中の略記記号は次の化合物を意味し、感光性成分の使用量はノボラック樹脂100質量部当りの質量部を示す。

NQS [4] ; ナフトキノン - 1, 2 - ジアジド - 4 -

スルホニルクロリド

NQS [5] ; ナフトキノン - 1, 2 - ジアジド - 5 -

スルホニルクロリド

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 浩一  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内  
(72)発明者 徳竹 信生  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 小原 秀克  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内  
(72)発明者 中山 寿昌  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AA10 AB16 AC01  
AD03 BE01 CB29 FA03 FA17  
4H006 AA03 AB76 AB92